

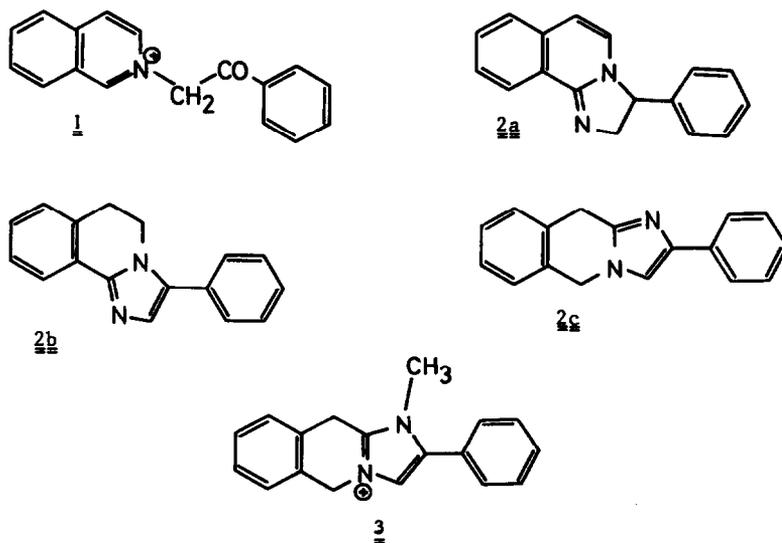
DIE STRUKTUR DES CYCLISIERUNGSPRODUKTES VON PHENACYLISOCHINOLINIUMBROMID
MIT AMMONIUMACETAT IN ESSIGSÄURE

Hans Jörg Lindner und Brigitte Kitschke

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt,
D-6100 Darmstadt, Germany

(Received in Germany 5 April 1977; received in UK for publication 3 May 1977)

Die Cyclisierung von Phenacylisochinoliniumbromid mit Ammoniumacetat in Essigsäure wurde zuerst von Kröhnke und Zecher^[1] und später von Cookson und Mitarbeitern^[2] studiert. Dem bei dieser Reaktion aus 1 entstehenden Reaktionsprodukt 2 schrieben Kröhnke und Zecher die Struktur 2_a zu, die durch Doppelbindungsverschiebung auch in 2_b übergehen könnte, während Cookson dem Reaktionsprodukt auf Grund von NMR-Daten die Struktur 2_c zuordnete.



Zur endgültigen Klärung der Struktur von 2 wurde eine Röntgenstrukturanalyse des Methobromids von 2 durchgeführt^[3]. Die Verfeinerung wurde bis zu einem R-Faktor von 0.15 vorgenommen. Die Struktur des Kations ist in Abb. 1 zu erkennen. Dem Reaktionsprodukt 2 kommt danach die von Cookson ermittelte Struktur 2c zu. Das Kation ist eben. Die Phenylgruppe ist um 64° gegen den Tricyclus verdreht. Die Bindungslängen (Abb. 1) zeigen eine Doppelbindungsfixierung, die der Formel 3 entspricht. Die Packung im Kristall ist in Abb. 2 dargestellt. Jedes Kation ist im Abstand von 3.6 \AA vom fünfgliedrigen Ring von vier Bromidionen umgeben. Die Bromidionen sind untereinander über Wasserstoffbrücken mit dem im Kristall eingelagerten Wassermolekül (Br-O: 3.34 und 3.32 \AA) verknüpft.

Röntgenstrukturanalyse:

Kristalldaten: Farblose triklinen Säulen, Schmp.: $221-224^\circ\text{C}$; $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$, rel. Molmasse 359; Gitterkonstanten: $a = 10.51 \text{ \AA}$, $b = 10.22 \text{ \AA}$, $c = 9.09 \text{ \AA}$, $\alpha = 114.9^\circ$, $\beta = 96.3^\circ$, $\gamma = 74.9^\circ$; $V_{EZ} = 854.8 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_{\text{exp}} = 1.40 \text{ gcm}^{-3}$, $D_{\text{ber}} = 1.395 \text{ gcm}^{-3}$; Raumgruppe $P\bar{1}$.

Intensitätsmessung: Automatisches Zweikreis-Diffraktometer STOE, Strahlung $\text{Cu}_{K\alpha}$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$); gemessen wurden 2441 symmetrieunabhängige Reflexe mit $|F_{hkl}| \geq 2\sigma_F$ (hk0 - hk7); keine Absorptionskorrektur.

Strukturbestimmung: Das vollständige Modell wurde nach der Schweratommethode bestimmt und isotrop verfeinert. Nur für das Bromidion wurde ein anisotroper Temperaturfaktor eingeführt. Erreichter R-Faktor: 0.15. Die Parameter sind in der folgenden Tabelle angegeben.

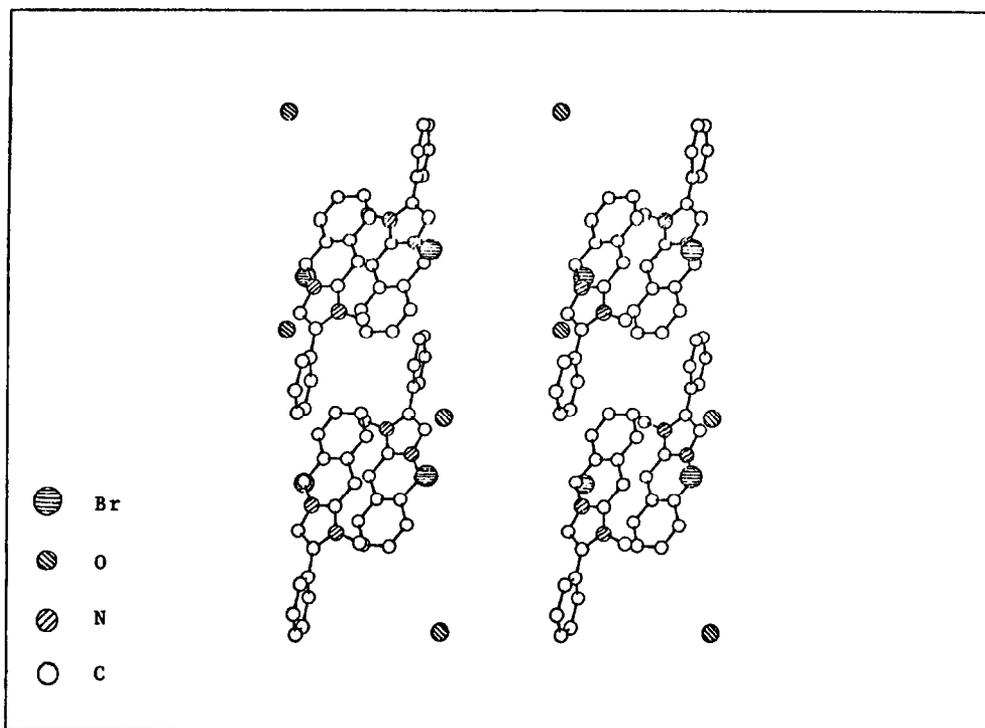


Abb. 2: Inhalt der Elementarzelle

LITERATUR

- [1] F. Kröhnke und W. Zecher, Chem. Ber. 95, 1128 (1962).
- [2] R.F. Cookson, D.P. Nowotnik und R.T. Parfitt, J. C. S. Chem. Comm. 1974, 911; R.F. Cookson, D.P. Nowotnik, R.T. Parfitt, J.E. Airey und A.S. Kande, J. C. S. Perkin I, 1976, 201.
- [3] Wir danken Herrn Prof. Dr. F. Kröhnke für die Überlassung der Kristalle.